

No title available**Publication number:** JP5333348**Publication date:** 1993-12-17**Inventor:** YAMADA TOICHI**Applicant:** SEKISUI FINE CHEMICAL CO LTD**Classification:****- International:** *G02F1/13; G02F1/1337; G02F1/1339; G02F1/13;*
(IPC1-7): G02F1/1339; G02F1/13; G02F1/1337**- European:****Application number:** JP19920144096 19920604**Priority number(s):** JP19920144096 19920604[Report a data error here](#)**Abstract of JP5333348**

PURPOSE:To provide the spacers for the liquid crystal display element which eliminate the abnormal orientation of a liquid crystal at the boundaries between the liquid crystal and the spacers and can prevent the movement of the spacers, a liquid crystal display element using this spacer and its production method. **CONSTITUTION:**The spacers are obtd. by forming coating layers consisting of the intermediate of polyimide on the surfaces of particulates. These coating layers cause an imidization reaction to form the films of polyimide in a thermocompression treatment stage after the spacers are sprayed on the substrates. As a result, the polyimide layers formed on the spacer surfaces accelerate perpendicular orientation and eliminate the abnormal orientation (annular eclipse) generated at the boundaries between the spacers and the liquid crystal. Further, the spacers are securely adhered to the substrates to prevent the transfer of the spacers at the time when the intermediate of the polyimide is imidized.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int.Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1339	5 0 0	7348-2K		
	1/13	1 0 1	7348-2K		
	1/1337	5 2 5	9225-2K		
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁)					
(21) 出願番号	特願平4-144096			(71) 出願人	000198798 積水フアインケミカル株式会社 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 6 月 4 日			(72) 発明者	山田 都一 滋賀県栗太郡栗東町小柿405- 9
				(74) 代理人	弁理士 大西 浩

(54) 【発明の名称】 液晶表示素子用スペーサー、それを用いた液晶表示素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 液晶とスペーサーとの界面における液晶の異常配向を解消し、かつスペーサーの移動を防止し得る液晶表示素子用スペーサー、それを用いた液晶表示素子およびその製造方法を提供する。

【構成】 微粒子の表面にポリイミド中間体からなる被覆層を形成してスペーサーを得る。この被覆層は、このスペーサーが基板上に散布された後、熱圧着処理工程においてイミド化反応を起こして、ポリイミドの皮膜となる。このことにより、スペーサー表面に形成されたポリイミド層が、垂直配向を促進してスペーサーと液晶との界面に生じる異常配向（金環食）を解消する。さらに、ポリイミド中間体がイミド化する際に、スペーサーは基板に強固に接着されてスペーサーの移動を防止する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子の表面にポリイミド中間体からなる被覆層が形成されていることを特徴とする液晶表示素子用スペーサー。

【請求項2】 微粒子の表面にポリイミドからなる被覆層が形成されたスペーサーが電極基板間に介在され、該被覆層が該電極基板に接着していることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項3】 請求項1に記載のスペーサーを電極基板間に介在させた状態にて加熱加圧する工程と、該電極基板間に液晶を注入する工程と、を包含することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶表示装置において、スペーサーの移動を防止し、かつ液晶とスペーサーとの界面における液晶の異常配向を解消し得る液晶表示用スペーサー、それを用いた液晶表示素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置において、電気的または機械的な応力によりスペーサーが基板ギャップ内で移動し、そのため基板ギャップが変動したり、またはスペーサーが表示領域の特定部分に集中することなどによって画面の表示品質を劣化させることがある。さらに、スペーサーが移動する際に基板上に形成された配向膜を損傷するなどの問題がある。上記スペーサーの移動を防止するため、スペーサーの表面に接着剤を被覆しスペーサーを基板に固定する方法が提案されている。例えば、特開平1-247155号公報にはホットメルト型接着性樹脂をスペーサーに被覆する方法が、また特開平4-36724号公報にはエポキシ樹脂をスペーサーに被覆する方法が開示されている。さらに、特開平1-164924号公報および特開平2-20827号公報にはスペーサーを配向制御用の樹脂溶液中に分散して、これを基板状に塗布することによりスペーサーの移動を防止することが開示されている。

【0003】 また、液晶表示装置において、液晶とスペーサーとの界面で液晶分子の配向が変則的になり画像品質を低下させる恐れがあることは以前より当該技術分野において周知である。特に最近多用されているスーパーツイステッドネマチック液晶（STN液晶）を用いた液晶表示装置においては、上記液晶配向異常現象が発生しやすい。このような液晶配向異常（以下配向異常という）は、液晶分子が液晶とスペーサーとの界面で垂直配向すると解消し得ることも周知である。

【0004】 上記事情より液晶とスペーサーとの界面における液晶分子の垂直配向（以下垂直配向という）を促進するための提案が従来いくつかなされている。例えば、特開昭54-49155号公報では、スペーサーそ

のものではないが、電極基板を特殊なシランカップリング剤で処理して垂直配向を促進する提案がされている。また、特開平3-293327号公報ではスペーサーをシランカップリング剤などで表面処理することにより表面張力を低下させて垂直配向を促進させることが提案されている。

【0005】 また、垂直配向には言及していないが、配向異常を解消する方法として、特開昭63-36224号公報および特開平2-23317号公報ではスペーサーをポリイミドの溶液中に分散させて、これを基板上に塗布することによりポリイミドからなる配向膜中に分散させることが提案されている。

【0006】 上記スペーサーをポリイミドからなる配向膜中に分散させる方法では、スペーサーがポリイミドで被覆された状態にあり、従って、スペーサーが直接液晶と接触することがなく、ポリイミド配向膜だけが液晶と接触することになり、液晶の配向が液晶とスペーサーとの界面で変則的になることを防止することができる。しかしこれらの方法は、先ず、ポリイミド溶液中にスペーサーを十分に分散させることが難しいため、配向膜の中でスペーサーが凝集してしまう恐れがある。この欠点を解消するため上記特開平2-23317号公報においては、チタンカップリング剤などでスペーサーを表面処理して分散性を向上させる提案がされている。しかしこのような工夫を行っても配向膜中にスペーサーを分散させる方法では、スペーサーによって配向膜に凹凸が生じ、配向処理として行うラビング処理時に、その擦る方向に影が発生するため配向むらが生じる恐れがある。ここでいうラビング処理とは、配向膜上での液晶の配向を確実にするために、配向膜を、例えば、ナイロン、ポリエステル、ポリアクリロニトリルなどの合成繊維、または綿、絹、羊毛などの天然繊維を用いて、一定の方向に擦ることである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の点を解決しようとするもので、その目的は、スペーサーの移動を防止し得ることに加えて、液晶とスペーサーとの界面における液晶の異常配向を解消し得る液晶表示素子用スペーサー、それを用いた液晶表示素子およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の液晶表示素子用スペーサーは、微粒子の表面にポリイミド中間体からなる被覆層が形成されていることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】 本発明の液晶表示素子は、微粒子の表面にポリイミドからなる被覆層が形成されたスペーサーが電極基板間に介在され、該被覆層が該電極基板間に接着していることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】本発明の液晶表示素子の製造方法は、本発明の液晶表示素子用スペーサーを、電極基板間に介在させた状態にて加熱加圧する工程と、該電極基板間に液晶を注入する工程と、を包含することを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】以下に本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明の液晶表示素子用スペーサーに使用する微粒子は、合成樹脂材料および無機材料のいずれから形成されたものでもよく、また着色されていてもよい。

【0013】上記合成樹脂材料としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン共重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリルエステル共重合体、ジアリルフタレート、アリルイソシアヌレート重合体およびベンゾグアナミン重合体などの架橋性樹脂があげられる。特に好ましくは、メラミン樹脂、ジビニルベンゼン共重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリルエステル共重合体およびジアリルフタレート重合体などである。

【0014】上記無機材料としては、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、鉛ガラス、ソーダ石灰ガラス、アルミナ、アルミナシリケートなどがあげられる。特に好ましくは、ケイ酸ガラスおよびホウケイ酸ガラスなどである。

【0015】微粒子の形状は、以下に示すものが好ましいが、これに限定されるものではない。例えば、真球状、楕円球状および円柱状などがあげられる。微粒子が真球状の場合、直径は0.1~1000 μm の範囲が好ましく、特に好ましくは1~100 μm である。微粒子が楕円球状の場合、短径が0.1~1000 μm の範囲であるのが好ましく、特に好ましくは1~100 μm である。長径：短径の比は1~10の範囲が好ましく、特に好ましくは1~5である。また、微粒子が円柱状の*

*場合には、直径は0.5~1000 μm の範囲が好ましく、特に好ましくは3~100 μm である。円柱の長さ：直径の比は1~50の範囲が好ましく、特に好ましくは1~10である。

【0016】上記微粒子を着色することにより着色微粒子が得られる。着色方法としては、上記微粒子が合成樹脂材料から形成される場合、カーボンブラック、分散染料、塩基性染料、金属酸化物などで処理する方法があげられる。

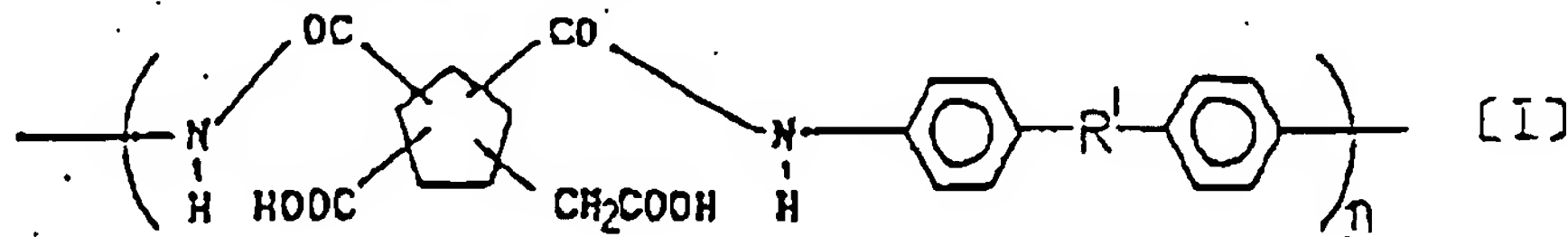
10 【0017】上記微粒子が無機材料から形成される場合には、予め微粒子の表面に有機物の被膜を形成しておいて、これを高温で分解または炭化させることにより着色させることができる。

【0018】また、微粒子を形成する材質自体が有色である場合には、特別に着色する事なくそのまま用いることができる。

【0019】本発明に使用するポリイミドからなる中間体は、イミド化温度が200℃以下のものが好ましく、例えば、下記一般式〔I〕で表される脂肪族構造を一部有する芳香族系ポリアミク酸があげられる。なぜならば、本発明において、微粒子の表面に被覆されたポリイミド中間体は、従来のように、最初に基板にポリイミド中間体を塗布してこれを加熱し（300℃~350℃で加熱する）、ポリイミド化して配向膜を形成する方法ではなく、基板上に該スペーサーを散布した後、周辺シール材を加熱圧着して液晶セル（液晶注入前のいわゆる空セル）を形成する工程（200℃以下で加熱する）において、ポリイミド中間体をポリイミド化すると同時にスペーサーを基板に接着して本発明の目的とする機能を発揮するからである。従って、上記ポリイミド中間体として、イミド化温度が300℃を超えるものは好ましくない。

【0020】

〔化1〕



【0021】（式中、R¹は、メチレン、エチレン、プロピレンなどの低級アルキレン基を表し、nは1以上の整数を表す）上記ポリイミド中間体からなる被覆層を微粒子表面に形成する方法を以下に説明する。

【0022】上記ポリイミド中間体を適切な溶剤、例えば、N-メチルピロリドン、エチルカルビトール、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトンなどに溶解させ、得られた溶液中に微粒子を投入して分散させる。溶剤量は任意でよいが、溶液中のポリイミド中間体の濃度は3~30重量%の範囲である。好ましくは、5~20重量%の範囲である。3重量%未満の

40 場合、微粒子の表面を十分被覆できないことがあり、30重量%を超える場合、溶液の粘度が高くなりすぎて操作しにくいことがある。次いで、この微粒子が分散された溶液を攪拌しながら減圧などの方法により溶剤を蒸発させることにより該ポリイミド中間体からなる被覆層を該微粒子の表面に形成させる。該溶液中に、溶剤には溶解するがポリイミドには溶解しない沈澱剤および/または界面活性剤を少量加えておくと、溶剤の蒸発に伴って発生しやすい粒子同志の合着および凝集を防止することができる。

50 【0023】上記沈澱剤としては、水、メタノール、エ

タノール、イソプロパノール、ブタノールなどがあげられ、上記界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックポリマーなどがあげられる。上記沈澱剤および界面活性剤の含有量は、0.01~10重量%が好ましい。

【0024】上記ポリイミド中間体からなる被覆層の厚みは、0.01~2 μ mが好ましく、特に好ましくは0.1~1 μ mである。被覆層の厚みが0.01 μ mより薄いと被覆層が微粒子表面から剥れやすく、本発明の目的とする基板に対するスペーサーの接着性と液晶の垂直配向性が期待できない。また、被覆層の厚みが2 μ mより厚いと、微粒子同志の合着が起こりやすくなる。

【0025】本発明において、微粒子とポリイミド中間体からなる被覆層との接着性を向上し、かつ比較的薄い被覆層を微粒子の表面に均一に形成するために、微粒子と被覆層との間にチタン酸化物層またはシラン酸化物層を形成してもよい。

【0026】微粒子の表面にチタン酸化物層を形成する方法としては、例えば、以下の方法があげられる。

【0027】有機チタネート化合物を溶剤に溶解させて、得られた溶液を微粒子表面に塗布した後、該有機チタネート化合物を加水分解させて、チタン酸化物層を形成させる。

【0028】上記有機チタネート化合物としては、例えば、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラペントキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシチタン)、テトラドデシルアルコキシチタン、テトラステアロキシチタン、ジプロポキシビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタン、チタニウムプロポキシオクテングリコレート等があげられる。特に好ましくは、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシチタン)、ジプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン、ジブトキシビス(トリエタノールアナミト)チタンなどがあげられる。

【0029】上記有機チタネート化合物の使用量は、微粒子1重量部に対して、0.001~0.5重量部であるのが好ましい。

【0030】上記溶剤としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、トリクレン、フレオン-113などがあげられる。

【0031】上記有機チタネート化合物を微粒子表面に塗布する方法としては、上記有機チタネート化合物と溶剤とからなる溶液中に微粒子を浸漬させ、十分に混合させて溶剤を蒸発させる方法が好ましい。また、溶剤を蒸発させた後、該微粒子を必要に応じて60℃~150℃で加熱することが好ましい。

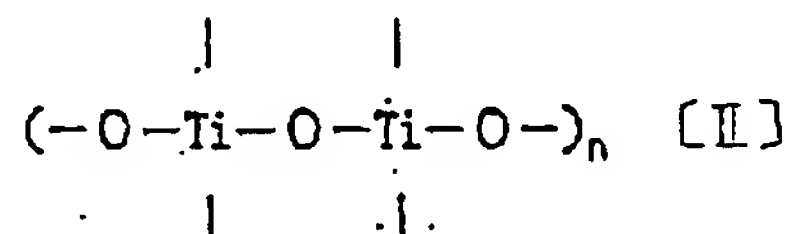
【0032】上記溶液の使用量は、微粒子1重量部に対

して、0.5~50重量部であるのが好ましい。

【0033】以上の操作により、該微粒子の表面に形成された該有機チタネート化合物層は、空気中の湿気と反応し、加水分解されて下記式〔II〕で表されるチタン酸化物層を形成するものと推測される。

【0034】

〔化2〕



【0035】(式中、nは1以上の整数である。)微粒子表面に形成されるチタン酸化物層の量は、チタン換算量で微粒子の表面1 m^2 当り0.01~500mgであるのが好ましい。特に好ましくは、0.1~100mgである。チタン酸化物層の量が0.01mg未満の場合、ポリイミド中間体からなる被覆層と微粒子との接着性が不充分であり、500mgを超える場合、得られるスペーサーの電気抵抗が低下する。

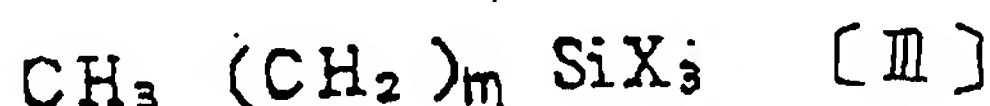
【0036】微粒子の表面にシラン酸化物層を形成する方法としては、例えば、以下の方法があげられる。

【0037】上記シランカップリング剤を溶剤に溶解し、該溶液中に微粒子を浸漬させ、加熱し濾過した後、微粒子の表面を加熱乾燥することによりシランカップリング剤処理を行い、その後、該シランカップリング剤を加水分解させてシラン酸化物層を形成させる。

【0038】上記シランカップリング剤としては、下記一般式〔III〕で表されるものが好ましい。

【0039】

〔化3〕



【0040】(式中、mは0~20の整数であり、Xは塩素原子、臭素原子、メトキシ基およびエトキシ基のうちの何れか1つを表す)上記シランカップリング剤としては、トリハロゲン化アルキルシランおよびトリアルコキシル化アルキルシランがあげられる。

【0041】上記トリハロゲン化アルキルシランとしては、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、ペンチルトリクロロシラン、ヘプチルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ドデシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン等、およびメチルトリプロモシラン、エチルトリプロモシラン、プロピルトリプロモシラン、ブチルトリプロモシラン、ペンチルトリプロモシラン、ヘキシ

7

ルトリプロモシラン、ヘプチルトリプロモシラン、オクチルトリプロモシラン、ノニルトリプロモシラン、デシルトリプロモシラン、ドデシルトリプロモシラン、オクタデシルトリプロモシランなどがあげられる。

【0042】上記トリアルコキシル化アルキルシランとしては、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ノニルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等、およびメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシランなどがあげられる。

【0043】その他、例えば、ビニルトリエトキシシランなどのビニル系シランカップリング剤、γ-メタクリトキシプロピルトリメトキシシランなどのメタクリル系シランカップリング剤、γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ系シランカップリング剤、N-ビス〔(メチルジメトキシシリル)プロピル〕アミンなどのアミン系シランカップリング剤、N, N-ビス〔(メチルジメトキシシリル)プロピル〕メタクリルアミドなどのアミド系シランカップリング剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのグリシジル系シランカップリング剤、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプト系シランカップリング剤などを用いてもよい。

【0044】上記微粒子に対するシランカップリング剤の使用量は、該微球体1重量部に対して、0.001~10重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.005~1重量部である。

【0045】上記溶剤は、シランカップリング剤を溶解でき、かつシランカップリング剤と反応する活性水素を有しない溶剤が好ましい。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、およびヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の脂肪族系溶剤が好ましく用いられる。但し、シランカップリング剤として、ビニル系シランカップリング剤、メタクリル系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、アミン系シランカップリング剤、アミド系シランカップリング剤、グリシジル系シランカップリング剤およびメルカプト系シランカップリング剤を用いる場合には、溶剤としてメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、メチルアセテート、エチルアセテートなどの

8

エステル類、およびジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブなどのエーテル類などの有機溶剤と水との混合物が用いられる。上記有機溶剤と水との混合比は、有機溶剤1重量部に対して水0.05~1重量部が好ましく、さらに好ましくは水0.05~0.5重量部である。

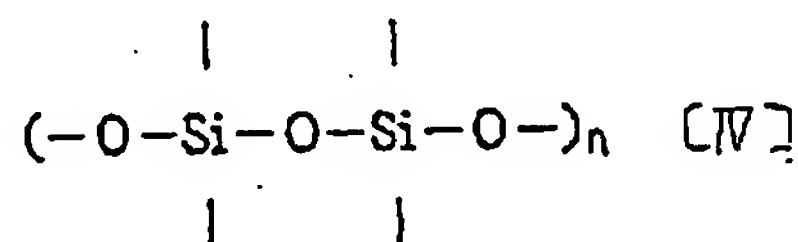
【0046】上記微粒子に対する溶剤の使用量は、該微粒子1重量部に対して1~100重量部であることが好ましく、さらに好ましくは3~20重量部である。

【0047】上記加熱処理の条件は、加熱温度は、通常60℃~250℃、好ましくは80℃~200℃であり、加熱時間は、通常30分~10時間、好ましくは1~3時間である。

【0048】以上の操作により微粒子の表面に形成された該シランカップリング剤は、空気中の湿気と反応し加水分解されて、下記式〔IV〕で表されるシラン酸化物層を形成するものと推測される。

【0049】

〔化4〕



【0050】(式中、nは1以上の整数である。)本発明の液晶表示素子は、上記で得られたポリイミドが表面に被覆された微粒子を電極間基板に介在させ、通常の方法によって作成され得る。

【0051】

【作用】微粒子の表面に設けられたポリイミド中間体からなる被覆層は、このスペーサーが基板上に散布された後、熱圧着処理工程においてイミド化反応を起こして、ポリイミドの皮膜となる。従って、液晶表示素子においては、電極基板間に介在されているスペーサーの被覆層はポリイミドから構成されている。このことにより、スペーサー表面に形成されたポリイミド層が、垂直配向を促進してスペーサーと液晶との界面に生じる異常配向(金環食)を解消する。さらに、ポリイミド中間体がイミド化する際に、スペーサーは基板に強固に接着されてスペーサーの移動を防止する。

【0052】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

【0053】(基板の作成) 1対の300mm平方のガラス板にCVD法によりSiO₂膜を蒸着後、透明導電膜ITOをスパッタリング法で成膜した基板に、通常のフォトリソグラフィによりITO電極のパターニングを行った。

【0054】この基板の双方にオフセット法により、(株)東レ製のポリイミド中間体LP-64を印刷し、280℃で2時間焼成してポリイミド配向膜を形成した。その後、この配向膜を液晶のツイスト角が240°

となるような方向にラビングを行った。

【0055】実施例1

固形分8%、粘度185cpsのポリイミド中間体（日産化学工業（株）社製、サンエパー100（0814））5gをN-メチルピロリドン／ブチロセロソルブ（1：1）混合溶剤100mlに溶解した。得られた溶液に粒径6.00 μ mのジビニルベンゼン-スチレン共重合体微粒子10gを加え充分に混合した後、減圧加温下（0.1mmHg、65℃）で攪拌することにより溶剤を蒸発させた。得られた乾燥物を乳鉢を用いて塊を完全

にほぐした。
【0056】このようにして得られたスペーサーの粒径をコールカウンターZB/C-1000型粒径測定装置により測定したところ、平均粒径は6.20 μ mであった。この結果より、ポリイミド中間体からなる被覆層の厚みは0.1 μ mであると計算される。

【0057】上記スペーサーを、上記基板の上に1mm²当り120個の密度で散布した後、シール剤として一液性エポキシ樹脂である三井東圧ストラクトボンドを用いて基板の周囲にシール印刷を行った。

【0058】上記基板を貼り合わせ、次いでエポキシ樹脂を180℃で1時間加熱加圧することにより硬化させた。この時点で、ポリイミド中間体からなる被覆層はポリイミド化され、ポリイミドの皮膜が形成されたスペーサーとなり、同時に該スペーサーは該基板に接着された。この後、常法により、液晶を上記空セルに注入して、STN液晶セルを作成した。

【0059】この液晶セルは、スペーサーと液晶との界面で生じる液晶異常配向に基づくスペーサー円周部の輝き（コロナ現象）が全く観察されず、液晶とスペーサーとの界面で液晶の垂直配向が起こっていることが確認された。また、スペーサー移動が起こりにくいことの確認は次のように行った。液晶セルを垂直にして、振動数30Hz、振幅3mmで100時間振動を与えた前後のスペーサーの位置を光学顕微鏡で測定したところ、スペーサーの位置に変化がないことが確認された。

【0060】比較例1

ポリイミド中間体からなる被覆層の形成を行わなかった以外は実施例1と同様にして液晶セルを作成した。

【0061】この液晶セルは、液晶の異常配向に基づくコロナ現象が観察された。

【0062】実施例2

実施例1で用いた微粒子の代わりに粒径が8.05 μ mのメラミン樹脂系微粒子（ユニチカ（株）製、ユニベックスWA）10gを用いた以外は、実施例1と同様にしてスペーサーを得た。

【0063】このようにして得られたスペーサーの平均粒径は8.35 μ mであった。この結果より、ポリイミド中間体からなる被覆層の厚みは0.15 μ mであると計算される。

【0064】上記スペーサーを用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成した。但し、スペーサーの散布密度は1mm²当り90個とし、ポリイミド化の際の加熱温度は160℃、加熱時間は1時間とした。この液晶セルは、コロナ現象が全く観察されず、液晶とスペーサーとの界面で液晶の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0065】比較例2

ポリイミド中間体からなる被覆層の形成を行わなかった以外は実施例2と同様にして液晶セルを作成した。

【0066】この液晶セルは、液晶の異常配向に基づくコロナ現象が観察された。

【0067】実施例3

固形分2.5%、粘度10cpsのポリイミド中間体（日本合成ゴム（株）製、オプトマーAL-1251）10gをN-メチルピロリドン／エチルカルビトール（1：1）混合溶剤100mlに溶解した。得られた溶液に粒径1.15 μ mのシリカ微粒子（日本触媒化学工業（株）製、シーホースターKE-P100）10gを加え充分に混合した後、減圧加温下（0.1mmHg、70℃）で攪拌することにより溶剤を蒸発させた。得られた乾燥物を乳鉢を用いて塊を完全にほぐした。このようにして得られたスペーサーの平均粒径は1.35 μ mであった。この結果より、ポリイミド中間体からなる被覆層の厚みは0.1 μ mであると計算される。

【0068】上記スペーサーを用いて、実施例1と同様にして液晶セルを作成した。但し、スペーサーの散布密度は1mm²当り50個とし、ポリイミド化の際の加熱温度は170℃、加熱時間は1時間とした。この液晶セルは、コロナ現象が全く観察されず、液晶とスペーサーとの界面で液晶の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0069】比較例3

ポリイミド中間体による被覆を行わなかった以外は実施例3と同様にして液晶セルを作成した。

【0070】この液晶セルは、液晶の異常配向に基づくコロナ現象が観察された。

【0071】実施例4

テトラブトキシチタン（日本曹達（株）製、B-1）0.35gをn-ヘキサン50mlに溶解した。得られた溶液に実施例1で使用した微粒子10gを加え充分に混合した後、溶剤を蒸発させた。その後、80℃で1時間加熱処理を行った。得られた乾燥物を乳鉢を用いて塊を完全にほぐした。

【0072】このようにして得られたチタン酸化物層が表面に形成された微粒子を用いた以外は、実施例1と同様にしてスペーサーを得、これを用いて液晶セルを作成した。この液晶セルは、コロナ現象が全く観察されず、液晶とスペーサーとの界面で液晶の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0073】実施例5

エチルトリクロロシラン（東芝シリコン（株）製、TSL8226）0.15gをトルエン50mlに溶解した。得られた溶液に実施例2で使用した微粒子10gを加え、55℃で1時間加熱処理を行った。これを濾過して、微粒子を得、この微粒子をさらに120℃で1時間加熱処理した。得られた微粒子を乳鉢を用いて塊を完全にほぐした。

【0074】このようにして得られたシラン酸化物層が表面に形成された微粒子を用いた以外は、実施例2と同様にしてスペーサーを得、これを用いて液晶セルを作成した。この液晶セルは、コロナ現象が全く観察されず、液晶とスペーサーとの界面で液晶の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0075】実施例6

γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、A-1100）0.1gを水／エタノール（1：9）の混合溶液に溶解させて溶液を調整した。得

られた溶液に実施例3で使用した微粒子10gを加え、常温で3時間攪拌した。これを濾過して、微粒子を得、この微粒子をさらに150℃で2時間加熱処理した。得られた微粒子を乳鉢を用いて塊を完全にほぐした。

【0076】このようにして得られたシラン酸化物層が表面に形成された微粒子を用いた以外は、実施例3と同様にしてスペーサーを得、これを用いて液晶セルを作成した。この液晶セルは、コロナ現象が全く観察されず、液晶とスペーサーとの界面で液晶の垂直配向が起こっていることが確認された。

【0077】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、液晶とスペーサーとの界面における液晶分子の異常配向を防ぐことができ、かつスペーサーの移動を防止し得る液晶表示素子用スペーサーが得られる。このスペーサーは、液晶表示装置の表示品質の低下を防ぐことができる。